



University of Groningen

## Exploring coordination chemistry and reactivity of formazanate ligands

Travieso Puente, Raquel

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

### *Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

### *Publication date:*

2017

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

### *Citation for published version (APA):*

Travieso Puente, R. (2017). Exploring coordination chemistry and reactivity of formazanate ligands. [Groningen]: University of Groningen.

### **Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

### **Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

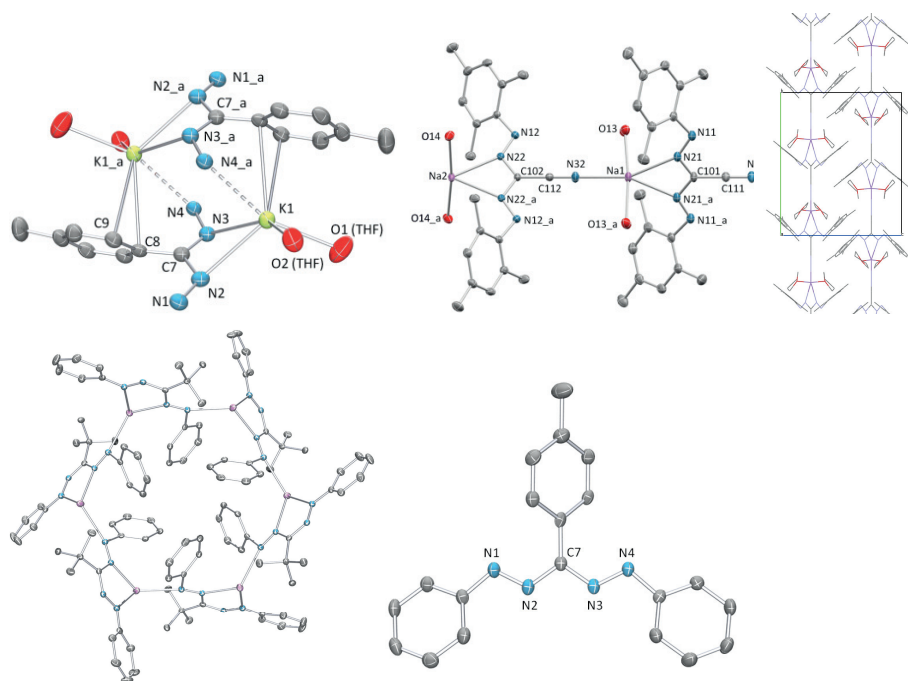
# Nederlandse Samenvatting

Redox-actieve liganden hebben recent veel aandacht getrokken vanwege de mogelijkheden die deze liganden bieden om te fungeren als elektronen-reservoir tijdens redoxreacties, zonder dat het metaal centrum betrokken is. Veel goedkope metalen zijn niet geschikt voor 2-elektronen reacties, omdat er maar 1 stabiele oxidatietoestand van het metaal is, of twee toestanden die slechts 1 elektron verschillen van elkaar. Deze limitatie is veelal niet van toepassing op de meer edele (maar duurdere en zeldzame) metalen, en daarom zijn het veelal deze metalen die worden toegepast in katalyse. De combinatie van redox-actieve liganden met goedkopen, niet-edele metalen heeft de potentie om de gewenste (katalytische) 2-elektronen reacties te faciliteren en kan dus leiden tot nieuwe concepten in katalyse.

In dit proefschrift wordt gebruikt gemaakt van het redox-actieve formazanaat ligand, in combinatie met een aantal verschillende metaalcentra (Na, K, Mg, Ca, Zn en Fe). De synthese en karakterisering, alsmede een studie van de eigenschappen en mogelijke toepassingen van deze metaal-formazanaat combinaties wordt hierin beschreven. De resultaten van het onderzoek beschreven in dit proefschrift geeft inzicht in de eigenschappen van het ligand als functie van de het metaalcentrum waaraan het gebonden is, en daarmee een aantal nieuwe toepassingen van dit type verbindingen.

**Hoofdstuk 1** geeft een algemene inleiding in het veld van redox-actieve liganden. Een aantal voorwaarden wordt beschreven waaraan een ligand moet voldoen om potentieel ‘redox-actief’ te kunnen zijn, en twee voorbeelden van de toepassing van dit type liganden uit de natuur wordt besproken (cytochrome P-450 en galactose oxidase enzymen). In de laatste jaren is er in toenemende mate onderzoek gedaan naar het nabootsen van deze natuurlijke enzymen. Als gevolg hiervan is er veel bekend over de eigenschappen van redox-actieve liganden die in de natuur voorkomen, zoals catechol-gebaseerde systemen. Naast een korte beschrijving van deze systemen, geeft hoofdstuk 1 een vergelijking tussen het redox-actieve formazanaat ligand (dat in de rest van het proefschrift centraal staat), en de structureel gerelateerde  $\beta$ -diketiminaten, met nadruk op de verschillen in redox-chemie tussen beide.

In **Hoofdstuk 2** wordt de synthese van verschillende formazanaat alkali metaal (Na, K) complexen beschreven en de invloed van ligand substituent patronen op de structuur van deze verbindingen. De kristalstructuren laten zien dat formazanaat liganden zeer flexibel zijn in hun coördinatiechemie door de mogelijkheid om zowel met de interne (**1-K** and **2-Na**) als met de externe (**3-Na**) stikstof atomen van de NNCNN backbone te binden aan het metaal, wat aanleiding geeft tot 4- en 5-ring chelaat structuren. De aanwezigheid van de vele stikstof atomen die kunnen binden aan het metaal leidt bovendien tot intramoleculaire interacties en de vorming van aggregaten variërend van dimeren (K[PhNNC(*p*-tol)NNPh]·2THF **1-K**) tot hexameren (Na[PhNNC(*i*-Bu)NNPh] **3-Na**) en polymeren (Na[MesNNC(CN)NNMes]·2THF **2-Na**) (Figuur 1).



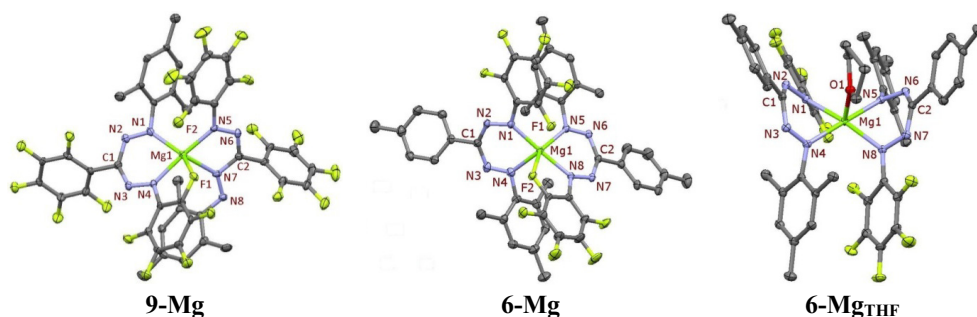
**Figuur 1.** Kristalstructuren van alkali metaalzouten uit hoofdstuk 2, die de verschillende aggregatietoestanden in de vaste stof laten zien (**1-K** linksboven, **2-Na** midden/rechts boven, **3-Na** linksonder en **1-NBu<sub>4</sub>** rechtsonder). Structuren zijn weergegeven met 50% waarschijnlijkheids-ellipsoïden, waterstof atomen zijn weggelaten voor een duidelijker weergave.

De scherpe pieken in de <sup>1</sup>H NMR spectra laten zien dat de complexen in oplossing als monomeer te vinden zijn, met uitzondering van **1-K**. Voor deze verbinding leidt analyse van

een serie NMR metingen bij verschillende temperaturen (-25 °C tot 80 °C) tot de conclusie dat het dimeer ook in oplossing behouden blijft, zelfs in het coördinerende oplosmiddel THF. In afwezigheid van een metaal kation laat het formazanaat anion een ‘lineaire’ conformatie zien zonder enige interactie met het organische kation ( $\text{NBu}_4^+$ , Figuur 1).

De succesvolle synthese van de alkali metaalzouten beschreven in dit hoofdstuk bied de mogelijkheid tot het maken van nieuwe formazanaat complexen met andere metalen via metathese reacties, die verder beschreven worden in Hoofdstuk 3 en 7.

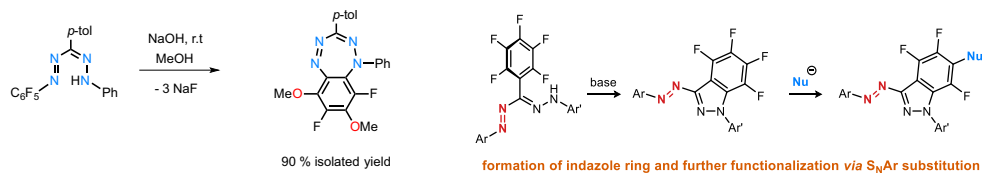
**Hoofdstuk 3** beschrijft de synthese van aardalkali metaal complexen met formazanaat liganden, gebruik makend van magnesium en calcium ( $\text{ML}_2(\text{THF})_n$ ,  $\text{M} = \text{Mg, Ca}$ ). Twee routes zijn gebruikt om deze verbindingen te maken. Deprotonering van het vrije formazan (LH) met  $\text{MgBu}_2$  leidt tot de vorming van pseudo-tetraëdrische complexen  $\text{MgL}_2$  in afwezigheid van THF (**1,3,4,6,8,9-Mg**). Vanwege het Lewis zure karakter van magnesium reageren deze verbindingen tot de mono-THF adducten ( $\text{MgL}_2(\text{THF})$ ) in aanwezigheid van THF (**1,3,4,6-Mg<sub>THF</sub>**). De kristalstructuren laten zien dat voor deze Mg complexen het formazanaat ligand gebonden is via de twee externe stikstofatomen, wat resulteert in 6-ring chelaten in de meeste gevallen. De verbinding **9-THF** is een uitzondering: hierin wordt ook een 5-ring gevormd door binding van een intern stikstof atoom, zowel in de vaste stof (Figuur 2) als in oplossing. Wanneer liganden worden gebruikt met een gefluorideerde aromatische ring als substituent op de formazanaat backbone dan geeft dit aanleiding tot additionele (zwakke)  $\text{F}^{\cdots}\text{Mg}$  interacties, die verbroken worden wanneer een betere Lewis base zoals THF wordt toegevoegd. (Figuur 2).



**Figuur 2.** Kristalstructuren van **9-Mg** (links), **6-Mg** (midden) en het THF adduct **6-Mg<sub>THF</sub>** (rechts), met 50% waarschijnlijkheids-ellipsoïden. Waterstof atomen zijn weggelaten voor een duidelijker weergave.

Vergelijkbare calcium complexen konden worden gemaakt via twee verschillende routes: (I) de directe synthese via het formazan ligand en de basische calcium amide  $\text{Ca}(\text{NTMS})_2(\text{THF})_2$ , of (II) via zout metathese van  $\text{CaI}_2$  met de alkali metaalzouten beschreven in Hoofdstuk 2. In alle gevallen laten deze calcium verbindingen 6-ring chelerende liganden zien, zowel in de vaste stof als in oplossing. Afhankelijk van de sterische eigenschappen van de ligand-substituenten worden complexen verkregen met een verschillend aantal THF moleculen gebonden aan het metaal centrum. Trends in de UV-Vis absorptie spectra en cyclovoltammetrie data worden bediscussieerd en een vergelijking met de eerder beschreven Zn verbindingen wordt gegeven.

In **Hoofdstuk 4** beschrijven we een simpele methode voor de synthese van tetrazepine (**4.1/4.2**) en arylazoindazool (**4.3/ 4.4**) verbindingen via nucleofiele aromatische substitutie door de cyclisering van formazanaat anionen met  $\text{C}_6\text{F}_5$ -substituenten. De overgebleven C-F bindingen in de producten zijn reactief en kunnen eveneens gesubstitueerd worden, zoals te zien is aan de hand van de vorming van enkele (**4.3<sup>OMe</sup>**, **4.3<sup>SC8H17</sup>**) en dubbele substitutie producten (**4.1<sup>OMe</sup>**, **4.2<sup>OMe</sup>**) (Figuur 3). Deze verbindingen zijn eenvoudig te zuiveren door filtratie (**4.1**, **4.2**, **4.1<sup>OMe</sup>**, **4.2<sup>OMe</sup>**), kristallisatie (**4.3**, **4.4**, **4.3<sup>OMe</sup>**) of extractie (**4.3<sup>SC8H17</sup>**), en werden in detail gekarakteriseerd. Homo- en heteronucleaire NMR experimenten ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ : NOE and HOESY) zijn gebruikt om een eenduidige toekenning te maken van het substitutiepatroon van de gefunctionaliseerde arylazoindazool en tetrazepine verbindingen. Kinetische metingen worden beschreven die inzicht geven in mechanistische details, op basis waarvan een verklaring gegeven wordt voor de productverdeling in het geval van asymmetrische substraten.



**Figuur 3.** Synthese van tetrazepine (links) en arylazoindazole verbindingen (rechts).

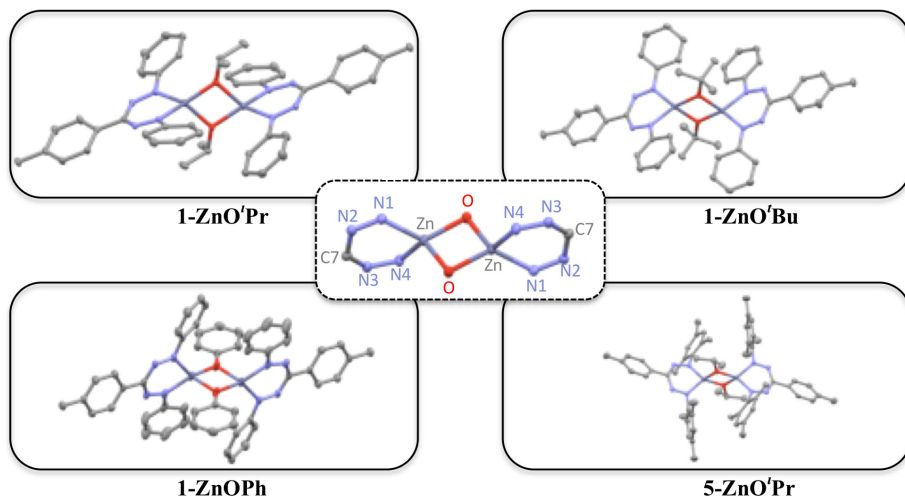
In cyclovoltammetrie metingen worden twee quasi-reversibele redox koppels gezien (bijv. voor **4.1**: -1.42 V en -2.25 V vs  $\text{Fc}^{0/+}$ ). De eerste reductie genereert het radicaal anion waarin het ongepaarde elektron is gedelokaliseerd over de vier stikstof atomen, vergelijkbaar met de

situatie in verdazyl radicalen. In het geval van arylazoindazool **4.3** is slechts 1 quasi-reversibele reductie te zien, bij een meer negatieve potentiaal dan dat voor de tetrazepinen ( $-1.84\text{ V vs Fc}^{0/+}$ ).

**Hoofdstuk 5** beschrijft de fotochemische isomerisatie van de arylazoindazool verbindingen uit het voorgaande hoofdstuk. UV-Vis spectroscopie van de zuivere *E* isomeren in toluen laat een brede absorptie zien rond 350 nm en een minder intense, brede band rond 450 nm welke kunnen worden toegeschreven aan  $\pi \rightarrow \pi^*$  en  $n \rightarrow \pi^*$  overgangen. Bestraling met licht van 365 nm leidt tot *E*→*Z* isomerisatie en de vorming van een fotostationaire toestand die bestaat uit 75-92% van het *Z*-isomeer. De omgekeerde reactie (vorming van het *E* isomeer) is ook fotochemisch te bewerkstelligen ( $\lambda_{\text{irr}} = 420\text{ nm}$ ), maar met een lagere efficiëntie (PSS = 46-70% *E* isomeer) doordat er overlap is tussen de absorptiespectra van beide isomeren in dat gebied. Naast de redelijk hoge fotoconversie die deze verbindingen laten zien bij het schakelen tussen de twee vormen, hebben de *Z*-isomeren allemaal goede thermische stabiliteit (lange half-waarde tijden,  $t_{1/2} = 1.6$  tot 7.7 dagen). De fotochemische stabiliteit is eveneens bijzonder goed: geen enkele indicatie van degradatie is te zien na bestraling gedurende 20 dagen. Veranderingen in de polariteit van het reactiemedium (toluen naar DMSO) laten de eigenschappen ongemoeid. Substitutie van F voor O- of S-alkyl groepen (zoals in **4.3**, **4.3<sup>OMe</sup>** and **4.3<sup>SC<sub>8</sub>H<sub>17</sub></sup>**) heeft eveneens weinig invloed op de fotochemische en thermische schakel-processen. Kwantumchemische berekeningen aan de systemen **4.3**, **4.4** and **4.3<sup>OMe</sup>** suggereren thermische *Z*→*E* isomerisatie via een rotatie mechanisme als het reactie-pad met de laagste energiebarrière.

In **Hoofdstuk 6** wordt de synthese en karakterisering van verschillende nieuwe formazanaat complexen beschreven, en deze worden getest voor de conversie van lactide tot oligo- en polymeren. De complexen vallen uiteen in drie categorieën: (I) mono(formazanaat) zink methyl (LZnMe), (II) bis(formazanaat) (ML<sub>2</sub>, M = Zn, Mg, Ca) en (III) mono(formazanaat) alkoxy complexen (LMOR, M = Zn, Mg). Deze laatste groep van verbindingen is in alle gevallen dimeer in de vaste stof (Figuur 4). Desalniettemin laten DOSY NMR experimenten zien dat in oplossing zowel monomere als dimere structuren aanwezig zijn, afhankelijk van de sterische eigenschappen van het alkoxide co-ligand. Alle complexen zijn actief in lactide conversie, met **1-MgOC(CH<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>)** als degene met de hoogste reactiesnelheid (20 equiv lactide in minder dan een uur). Nadere studies moeten uitwijzen wat

het precieze mechanisme van de reactie is (bijv. de initiërende groep), maar er is een duidelijke trend te zien. Een hogere activiteit is te bereiken door gebruik van grotere, meer Lewis-zure metaal centra ( $\text{Ca} > \text{Mg}, \text{Zn}$ ), en betere nucleofiele groepen als initiator ( $\text{LMOR} > \text{ML}_2 > \text{LMMe}$ ).

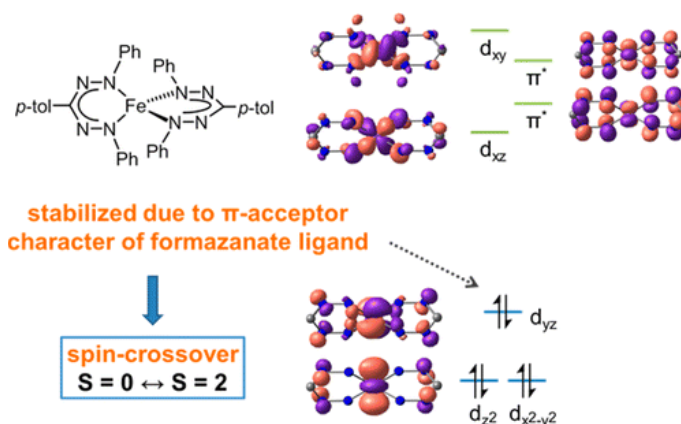


**Figuur 4.** Moleculaire structuren van **1-ZnOR**, **5-ZnO<sup>i</sup>Pr** met 50% waarschijnlijkheids-ellipsoiden. Waterstofatomen en de oplosmiddelmoleculen in **1-ZnO<sup>i</sup>Bu** (pentaan) en **1-ZnO<sup>i</sup>Ph** (tolueen) zijn weggelaten voor een duidelijker weergave.

Cyclovoltammetrie studies zijn uitgevoerd voor representatieve verbindingen (**1-ZnMe**, **1- and 5-ZnO<sup>i</sup>Pr**). Het monomere zink methyl complex geeft twee quasi-reversibele redox koppels ( $-1.63 \text{ V}$  and  $-2.39 \text{ V}$  versus  $\text{Fc}^{0/+}$ ), welke overeenkomen met 1- en 2-electron processen waarbij het radicaal anion  $[\text{LZnMe}]^{\cdot-}$  en het dianion  $[\text{LZnMe}]^{\square-}$  worden gevormd. Het dimere zink alkoxide complex **1-ZnO<sup>i</sup>Pr** laat drie redox-processen zien. De eerste twee reducties vinden plaats dichtbij elkaar ( $-1.51 \text{ V}$  en  $-1.73 \text{ V}$  vs.  $\text{Fc}^{0/+}$ ), wat suggereert dat deze het resultaat zijn van opeenvolgende reductie van ieder formazanaat ligand in het dimeer en vorming van  $[\text{LL}'\text{Zn}_2(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_2]^{\cdot-}$  en  $[\text{L}'\text{L}'\text{Zn}_2(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_2]^{\square-}$  ( $\text{L}$  = formazanaat anion, en  $\text{L}'$  = formazanaat radicaal dianion). In tegenstelling tot bovenstaande verbindingen laat het monomeer **5-ZnO<sup>i</sup>Pr** een complex voltammogram zien, wat waarschijnlijk het gevolg is van chemische (decompositie) reacties als gevolg van de elektrochemische reductie reacties.

In **Hoofdstuk 7** wordt de synthese en karakterisering een bis(formazanaat) ijzer(II)

complex (**1-Fe**) beschreven, en het 1-electron reductieproduct hiervan (**[1-Fe][NBu<sub>4</sub>]**). Een verscheidenheid aan spectroscopische en andere analyses (NMR, Mössbauer, SQUID, UV-Vis, Xray, DFT, CV en Differential Scanning Calorimetry) zijn uitgevoerd om een verklaring te geven voor de ongebruikelijke magnetische eigenschappen van beide verbindingen. Het lage energieniveau van de (lege)  $\pi^*$ -orbitalen van het formazanaat ligand maken het een uitzonderlijk goede  $\pi$ -acceptor. Dit geeft aanleiding tot een grote mate van covalentie in de metaal-ligand interactie (via ‘ $\pi$ -backdonatie’) en een elektronische structuur met een ‘omgedraaide’ ligandveld opsplitsing (Figuur 5). Deze elektronische structuur heeft tot gevolg dat er twee spintoestanden zijn in **1-Fe** die dichtbij in energie liggen, wat ervoor zorgt dat de magnetische (en andere) eigenschappen van **1-Fe** te schakelen zijn door veranderingen in temperatuur (‘spin-crossover’). Studies in oplossing laten zien dat de verbinding bij lage temperatuur diamagnetisch is ( $S = 0$ ), maar dat bij hogere temperatuur er (reversibele) spin-crossover optreedt naar een hoge spintoestand ( $S = 2$ ). Ook in de vaste stof treedt spin-crossover op, maar bij een veel hogere temperatuur zoals te zien is in de kristalstructuur bij 450 K. Reductie van het neutrale startmateriaal vormt het anion **[1-Fe]<sup>-</sup>** (gekaracteriseerd met NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> als tegen-ion, **[1-Fe][NBu<sub>4</sub>]**). Ook dit anion heeft een ongebruikelijke spintoestand: de analyse data wijzen op een zeldzame laag-spin toestand ( $S = \frac{1}{2}$ ) voor het Fe(I) centrum. Ook dit is het gevolg van de elektronische structuur die resulteert door de  $\pi$ -acceptor eigenschappen van het formazanaat ligand.



**Figuur 5.** Stabilisatie van de  $d_{yz}$  orbitaal in **1-Fe** ten gevolge van het  $\pi$ -acceptor karakter van het formazanaat ligand.



